

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-255319

(43)公開日 平成9年(1997)9月30日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	府内整理番号	F I	技術表示箇所
C 01 B 31/02	101		C 01 B 31/02	101 Z
	ZAA			ZAA
H 01 B 12/02	ZAA		H 01 B 12/02	ZAA
13/00	565		13/00	565 E

審査請求 未請求 請求項の数 3 FD (全 4 頁)

(21)出願番号 特願平8-87369

(22)出願日 平成8年(1996)3月15日

特許法第30条第1項適用申請有り 平成8年1月9日  
日本化学会フーラーエン研究会主催の「第10回フーラーエン  
総合シンポジウム」において文書をもって発表

(71)出願人 596049164

財団法人豊田理化学研究所  
愛知県愛知郡長久手町大字長湫字横道41番  
地の1

(72)発明者 今枝 健一

愛知県岡崎市明大寺町法丈坂9番地2

(72)発明者 ジョナス クレーバー  
愛知県岡崎市明大寺町西郷中38 分子科学  
研究所内

(72)発明者 井口 洋夫

愛知県岡崎市明大寺町西郷中39

(74)代理人 弁理士 高橋 祥泰

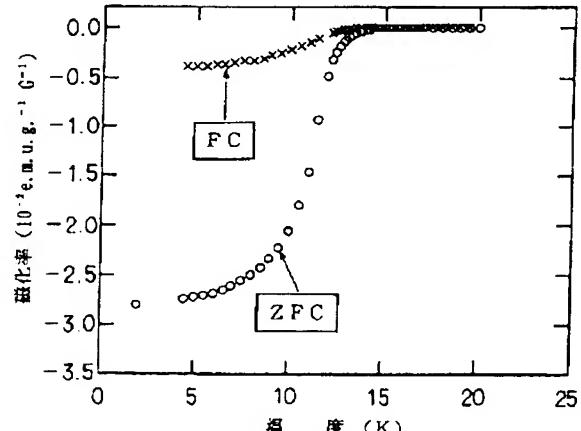
最終頁に続く

(54)【発明の名称】超伝導体及びその製造方法

(57)【要約】

【課題】C<sub>60</sub>フーラーエンを利用した超伝導体を開発すべく、鋭意研究した結果なされたもので、資源的に豊富な物質を用い、簡単に製造することができる超伝導体及びその製造方法を提供すること。

【解決手段】Na-H-Cの三元素よりなる(NaH)<sub>x</sub>C<sub>60</sub>の組成を有し、上記Na及びHはC<sub>60</sub>フーラーエンに対しドープされた状態にある。NaHとC<sub>60</sub>フーラーエンとを混合し混合物となし、該混合物を加熱することによりC<sub>60</sub>フーラーエンにNaとHとをドープする。



1

### 【特許請求の範囲】

【請求項1】 Na-H-Cの三元素よりなる(Na-H)<sub>x</sub>(C<sub>60</sub>)の組成を有し、上記Na及びHはC<sub>60</sub>分子に対しドープされた状態にあることを特徴とする超伝導体。

【請求項2】 請求項1において、上記  $(\text{NaH})_x \text{C}_{60}$  における x の値は 3.7 ~ 4.0 の範囲内にあることを特徴とする超伝導体。

【請求項3】 NaHとC<sub>60</sub>フラーレンとを混合し混合物となし、該混合物を加熱することにより、C<sub>60</sub>フラーレンに対してNa<sup>+</sup>とH<sup>-</sup>とをトープすることを特徴とする超伝導体の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

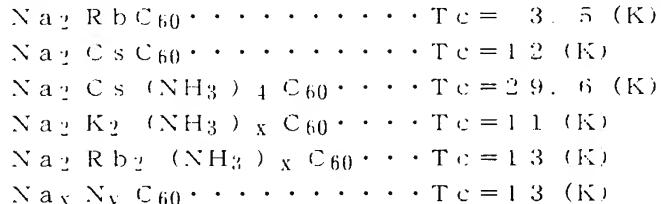
$$\begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

【技術分野】本発明は、C<sub>60</sub>フルーレンを基本材料とする超伝導体及びその製造方法に関する。

[0 0 0 2]

【従来技術】 フラーレンとは内部に空洞を持つC分子であり、炭素原子60個でできたサッカーボール状のC<sub>60</sub>は、1970年に日本人により存在か理論的に指摘され、1985年、米国ライス大学の研究グループのH. W. クロトー教授（現在、英国サセックス大学）と米国ライス大学のR. E. スモーリー教授らによって実験室的に合成された。

【0003】フラー・レンは微量の添加物、少しの操作で



【0 0 0 7】上記中、 $Nax Ny C_{60}$ 以外は、 $M I_x M I I_y C_{60}$  ( $M I$ ,  $M I I$ :アルカリ金属;  $x + y = 3$ ) の形を基本にした超伝導物質である。即ち、二種のアルカリ金属を含んでいる。この点でなければ、 $Nax Ny C_{60}$ を除けば、純粋のナトリウム系超伝導物質とは言ひがたい。

【0008】Na<sub>x</sub>NyC<sub>60</sub>は、ナトリウム-窒素-C<sub>60</sub>の三成分系化合物であり、本発明者らが、1993年にすでに報告(Solid State Communication, 87(5):375-378(1993))したものである。

〔0009〕ところで、ある種の物質を各々固有の臨界温度  $T_c$  以下に冷却することにより、直流電気抵抗が0となる超伝導現象が観測されることが従来より知られている。このような物質、即ち超伝導体を、送電、配電、発電等に用いられる装置に素材として使用することにより、電力の損失が低い装置を得ることができる。また、上記超伝導体より作製した電磁石等を高磁界の発生を必要とする磁気浮上列車、加速器等に使用することもでき

2

その性質が変わり、直接的には、電子素子、光学素子、触媒、医薬などへ、また高分子中へ添加して新しい機能を有するプラスチックの合成を行ななど幅広い応用が期待されている。とりわけ期待されるのが、電子素子や伝導特性を利用した分野である。C<sub>60</sub>の単結晶は半導体であるが、ある種のアルカリ金属をトープすると、金属的になったり、超伝導を示すことが知られている。また、関連して有機物との混合物では強磁性を示すものも知られている。

10 【0 0 0 4】フラー-レン C<sub>60</sub>にアルカリ金属をドープした系で、M<sub>3</sub> C<sub>60</sub> (M : アルカリ金属) の組成のものの中に、高い臨界温度 T<sub>c</sub> をもった超伝導性を示す物質があることが見出され、報告されて以来、多くの研究がなされている。

【0005】超伝導体としては、まず  $K_3\text{C}_60$  が発見され、続いて、  $Ru_3\text{C}_60$  が発見された。さらにセシウムについても報告がある。ナトリウム、リチウムについては、  $M_3\text{C}_60$  ( $M$  : アルカリ金属) の形での超伝導の報告は、現在のところない。ナトリウム、リチウム系については、  $M_{I_x}M_{II_y}\text{C}_60$  ( $M_I, M_{II}$  : アルカリ金属;  $x + y = 3$ ) の形で超伝導を示す物質の報告がある。

【0006】本発明は、ナトリウム- $C_{60}$ 系の超伝導物質に関するものである。ナトリウム系については、従来、次に示したような超伝導物質が報告されている。

三

【0010】更に、超伝導体は完全反磁性という性質を有し、この性質を利用することにより効率的な磁気シールドを得ることができる。また、超伝導体は、常に磁気に対する反発力を有することから、アクチュエータ、アーリング等のハイエナジー物品の素材として使用することができる。

【0011】また、超伝導体はジョセフソン効果を有する。これを応用して、高速、高感度のコンピュータ素子、微量磁気を検出可能なSQUID(超伝導量子干渉計)等の素子の素材として使用することができる。

【0012】本発明は、上記技術背景において、C<sub>60</sub> フラーレンを利用した超伝導体を開発すべく銳意研究した結果なされたもので、質的に豊富な物質を用い、簡単に製造することができる超伝導体及びその製造方法を提供しようとするものである。

[ 0 0 1 3 ]

【課題の解決手段】請求項1の発明は、Na-H-C<sub>60</sub>)<sub>x</sub>元素よりなる(NaH)<sub>x</sub>C<sub>60</sub>)の組成を有し、上記N

a 及び H は C<sub>60</sub> フラーレンに対しドープされた状態にあることを特徴とする超伝導体である。

【0014】本発明の作用につき、以下に説明する。本発明の超伝導体は、C<sub>60</sub> フラーレンに対し、Na (ナトリウム) 及び H (水素) をトーピーすることにより構成されており、優れた超伝導現象を発揮する。また、本発明は資源的に豊富に存在する物質である、Na, H を原材料としているため、コスト的にも安価に得ることができる。

【0015】次に、請求項 2 の発明のように、上記 (NaH)<sub>x</sub>C<sub>60</sub> における x の値は 3, 7 ~ 4, 0 の範囲内にあることが好ましい。x がこの範囲内の値をとることにより、(NaH)<sub>x</sub>C<sub>60</sub> は、特に強い超伝導現象を発揮することができる。

【0016】次に、請求項 3 の発明は、NaH と C<sub>60</sub> フラーレンとを混合し混合物となし、該混合物を加熱することにより、C<sub>60</sub> フラーレンに対して Na と H とをドープすることを特徴とする超伝導体の製造方法である。これにより、特別な装置等を必要とせず、容易に超伝導体を製造することができる。また、上記のことと、優れた超伝導現象を発揮することができる。

#### 【0017】

#### 【発明の実施形態】

##### 実施形態例

本発明の実施形態例にかかる超伝導体及びその製造方法、特性等につき、図 1、図 2 を用いて説明する。本例の超伝導体は、Na - H - C の三元素よりなる (NaH)<sub>x</sub>C<sub>60</sub> の組成を有し、上記 Na 及び H は C<sub>60</sub> フラーレンに対しドープされた状態にある。

【0018】次に、上記超伝導体の製造方法につき説明する。まず、C<sub>60</sub> 及び NaH の所定の化学量を秤量し、混合する。次いで、上記混合物を ESR 石英管に封入し、コックを閉じて外に取り出し真空排気し封じきった。上記一連の作業はグローブボックス中において行った。次に、上記 ESR 石英管を電気マッフル炉にセットし、ゆっくりと 280°C まで昇温し、その後 280°C に 1 時間保持した後、ゆっくり室温まで冷却した。以上により、本例にかかる超伝導体である (NaH)<sub>x</sub>C<sub>60</sub> を得た。

【0019】次に、本例にかかる超伝導体の特性につき説明する。まず、以下の測定に供する試料を上述の製造方法に基づき作成した。この時、上記試料の (NaH)<sub>x</sub>C<sub>60</sub> における x の値が 4 ~ 0 となるよう作製した。このようにして得られた試料の磁化率を、SQUID (超伝導量子干渉計) を用いて測定し、その結果を図 1 に示

した。

【0020】同時に、FC と付された測定値は、2 G (カウス) の定磁場の下で超伝導体を冷却した場合 (field cooling) の測定結果である。一方、ZFC と付された測定値は、磁場がない状態で超伝導体を冷却した場合 (zero-field cooling) の測定結果である。なお、図 1 において、縦軸は磁化率、横軸は温度 (K) である。

【0021】同時によれば、FC における磁化率は 1.5 K を境として、それ以外の温度において、負の値に転じ、徐々に一定値となっていることが分かる。また、ZFC における磁化率は 1.5 K を境として階段状に変化したことが分る。以上により、上記試料は、常伝導から超伝導への臨界温度 T<sub>c</sub> が 1.5 K である、超伝導体であることが分かった。

【0022】また、2 K、ZFC における磁化率の絶対値より、上記試料はその体積分率において、全体の 65 % を超伝導体が占めていることが分かった。即ち、上記試料においては、かなり良質の单一超伝導体相が形成されていることが分かる。

【0023】次に、上記試料について、粉末 X 線回折パターンを測定し、その結果を図 2 に示した。同図より知れるごとく、すべての反射ピークは格子定数 1.4, 3.56 (3) Å の a, c, c (面心立方格子) 相に帰属できる。以上より、上記試料は単一相より形成されていることが分かる。なお、図 2 において、星印を付したピークは、試料を載置した B タイプ板に由来するピークである。

【0024】また、別の実験により、(NaH)<sub>x</sub>C<sub>60</sub> における x を種々に変化させた試料についても、上記と同様の測定を行った。その結果、x = 3, 7 ~ 4, 0 の場合に優れた超伝導現象を発揮することが分かった。また、更に、他の実験により、上記超伝導相中に H が含まれていることを確認した。

#### 【0025】

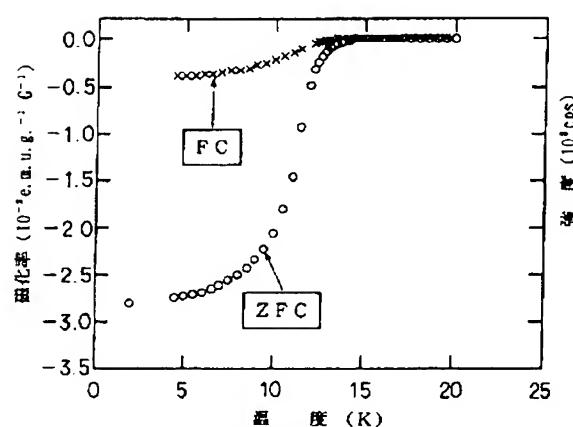
【発明の効果】上記のことと、本発明によれば、C<sub>60</sub> フラーレンを利用した超伝導体を開発すべく銳意研究した結果なされたもので、資源的に豊富な物質を用い、簡単に製造することができる超伝導体及びその製造方法を提供することができる。

##### 【図面の簡単な説明】

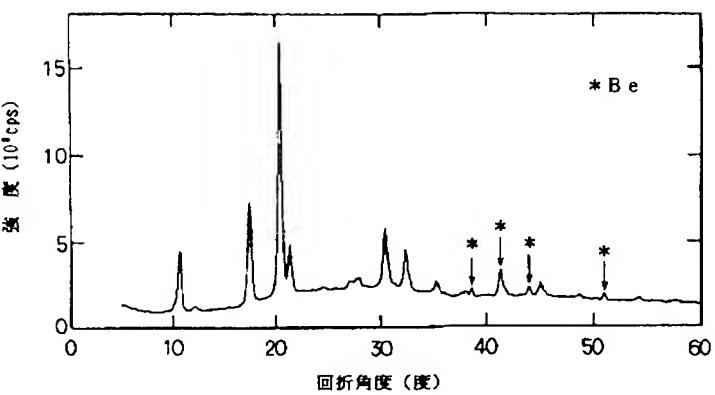
【図 1】実施形態例における、本例にかかる試料 (NaH)<sub>x</sub>C<sub>60</sub> の温度と磁化率の関係を示す線図。

【図 2】実施形態例における、本例にかかる試料 (NaH)<sub>x</sub>C<sub>60</sub> 粉末 X 線回折パターンを示す線図。

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(72) 発明者 米原 由華子  
熊本県熊本市黒髪2丁目25番14号

(72) 発明者 市村 憲司  
熊本県菊池郡菊陽町大字津久礼4079番地3